

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年 3月25日

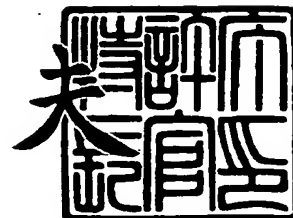
出願番号  
Application Number: 特願2003-081776  
[ST. 10/C]: [JP2003-081776]

出願人  
Applicant(s): 株式会社半導体先端テクノロジーズ  
ウシオ電機株式会社

2004年 1月 9日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井 康



【書類名】 特許願

【整理番号】 02PP023A

【提出日】 平成15年 3月25日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 21/00  
H01L 21/302

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市小野川 1 6 番地 1 株式会社半導体先端  
テクノロジーズ内

【氏名】 久米 聡

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市別所町佐土 1 1 9 4 番地 ウシオ電機株式  
会社内

【氏名】 菱沼 宣是

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市別所町佐土 1 1 9 4 番地 ウシオ電機株式  
会社内

【氏名】 菅原 寛

【特許出願人】

【識別番号】 597114926

【氏名又は名称】 株式会社半導体先端テクノロジーズ

【特許出願人】

【識別番号】 000102212

【氏名又は名称】 ウシオ電機株式会社

【代理人】

【識別番号】 100082175

【弁理士】

【氏名又は名称】 高田 守

【電話番号】 03-5379-3088

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100106150

【弁理士】

【氏名又は名称】 高橋 英樹

【電話番号】 03-5379-3088

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 049397

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0214704

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 紫外光照射装置、エッチング装置、エッチング方法および半導体装置の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板上の被加工膜に紫外光を照射する紫外光照射装置であって、

2 0 0 n m 以下の波長を有する紫外光を照射する第 1 の紫外光照射部と、  
2 0 0 n m よりも長い波長を有する紫外光を照射する第 2 の紫外光照射部と、  
を備えたことを特徴とする紫外光照射装置。

【請求項 2】 基板上の被加工膜をウェットエッチングするエッチング装置であって、

前記被加工膜に 2 0 0 n m 以下の波長を有する紫外光を照射する第 1 の紫外光照射部と、

前記被加工膜上に薬液を供給する薬液供給部と、

前記薬液を介して 2 0 0 n m よりも長い波長を有する紫外光を照射する第 2 の紫外光照射部と、

を備えたことを特徴とするエッチング装置。

【請求項 3】 請求項 2 に記載のエッチング装置において、

前記第 1 の紫外光照射部は、酸素を含む雰囲気中で前記紫外光を照射することを特徴とするエッチング装置。

【請求項 4】 基板上の被加工膜をウェットエッチングする方法であって、  
前記被加工膜に、2 0 0 n m 以下の波長を有する第 1 の紫外光を照射する工程と、

前記第 1 の紫外光を照射した後、前記被加工膜上に薬液を供給する工程と、  
前記薬液を介して前記被加工膜に、2 0 0 n m よりも長い波長を有する第 2 の紫外光を照射する工程と、

を含むことを特徴とするエッチング方法。

【請求項 5】 請求項 4 に記載のエッチング方法において、  
酸素を含む雰囲気中で、前記第 1 の紫外光を照射することを特徴とするエッチ

ング方法。

【請求項 6】 請求項 2 又は 3 に記載のエッチング装置を用いて被加工膜をウェットエッチングする工程を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 7】 請求項 4 又は 5 に記載のエッチング方法を用いて被加工膜をウェットエッチングする工程を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】

本発明は、半導体製造装置に係り、特に紫外線照射装置を備えたウェットエッチング装置、ウェットエッチング方法および半導体装置の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来技術ではない関連技術として、基板上の被加工膜上に薬液を塗布した後、この薬液を介して紫外光を被加工膜に照射し、被加工膜の分子結合を分解（切断）しながらウェットエッチングする方法がある（例えば、特許文献 1 参照）。

【0003】

【特許文献 1】

特願 2003-21566（図 1）

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、所定の雰囲気下では、ウェットエッチング前に被加工膜上に有機物の被膜（例えば、油分）が形成される場合がある。この被膜により被加工膜は撥水性となるため、その後に塗布される薬液と被加工膜との接触角が大きくなり、薬液の濡れ性が低下してしまう。十分な濡れ性が得られない状態では薬液を均一に塗布することができず、エッチングレートの面内均一性が劣化してしまうという問題があった。

また、上述したように薬液と被加工膜との接触角が大きい場合、図 4 に示すように、薬液 20 が厚く塗布されてしまう。薬液 20 を介して基板 5 上の被加工膜に紫外光を照射するウェットエッチング方法では、厚く塗布された薬液 20 が紫

外光の透過の障害となってしまう、紫外光の光エネルギーが薬液 20 中で減衰してしまう。このため、被加工膜の分子結合を分解する効果が弱くなってしまう、所望のエッチングレートが得られないという問題があった。

#### 【0005】

また、酸素が存在する大気中で紫外光を照射してウェットエッチングする場合、酸素に対して高い吸収係数を有する波長の紫外光を用いると、紫外光が被加工膜に達する前に光エネルギーが減衰してしまう。この場合も、被加工膜の分子結合を分解する効果が弱くなってしまう、ひいては光エネルギーが消失してしまう。かかる不具合を解決するため、窒素 ( $N_2$ ) 等の不活性ガスを充満させて酸素濃度を所定値以下にした状態で、ウェットエッチングする方法がある。しかし、この方法を実現するためには、図 5 に示すように、エッチング装置に密閉機構 21 を設ける必要があり設備コストがかかってしまうほか、不活性ガスの浪費により装置運用コストがかかってしまうという問題があった。また、密閉機構 21 内の雰囲気置換を必要とするため、処理時間が長くなってしまう、スループットが低下してしまうという問題があった。

#### 【0006】

本発明は、上記従来の課題を解決するためになされたもので、高いエッチングレートが得られ、且つ、エッチングレートの面内均一性に優れたエッチング装置およびエッチング方法を提供することを目的とする。

#### 【0007】

##### 【課題を解決する為の手段】

この発明に係る紫外光照射装置は、基板上の被加工膜に紫外光を照射する紫外光照射装置であって、

200 nm 以下の波長を有する紫外光を照射する第 1 の紫外光照射部と、  
200 nm よりも長い波長を有する紫外光を照射する第 2 の紫外光照射部と、  
を備えたことを特徴とするものである。

#### 【0008】

この発明に係るエッチング装置は、基板上の被加工膜をウェットエッチングするエッチング装置であって、

前記被加工膜に 2 0 0 n m 以下の波長を有する紫外光を照射する第 1 の紫外光照射部と、

前記被加工膜上に薬液を供給する薬液供給部と、

前記薬液を介して 2 0 0 n m よりも長い波長を有する紫外光を照射する第 2 の紫外光照射部と、

を備えたことを特徴とするものである。

#### 【 0 0 0 9 】

この発明に係るエッチング装置において、前記第 1 の紫外光照射部は、酸素を含む雰囲気中で前記紫外光を照射することが好適である。

#### 【 0 0 1 0 】

この発明に係るエッチング方法は、基板上の被加工膜をウェットエッチングする方法であって、

前記被加工膜に、2 0 0 n m 以下の波長を有する第 1 の紫外光を照射する工程と、

前記第 1 の紫外光を照射した後、前記被加工膜上に薬液を供給する工程と、

前記薬液を介して前記被加工膜に、2 0 0 n m よりも長い波長を有する第 2 の紫外光を照射する工程と、

を含むことを特徴とするものである。

#### 【 0 0 1 1 】

この発明に係るエッチング方法において、酸素を含む雰囲気中で、前記第 1 の紫外光を照射することが好適である。

#### 【 0 0 1 2 】

この発明に係る半導体装置の製造方法は、上記エッチング装置を用いて被加工膜をウェットエッチングする工程を含むことを特徴とするものである。

#### 【 0 0 1 3 】

この発明に係る半導体装置の製造方法は、上記エッチング方法を用いて被加工膜をウェットエッチングする工程を含むことを特徴とするものである。

#### 【 0 0 1 4 】

#### 【発明の実施の形態】

以下、図面を参照して本発明の実施の形態について説明する。図中、同一または相当する部分には同一の符号を付してその説明を簡略化ないし省略することがある。

#### 【0015】

図1及び図2は、本発明の実施の形態1によるエッチング装置を説明するための概略断面図である。詳細には、図1は薬液塗布前のウェットエッチング装置を示す図であり、図2は薬液塗布後のウェットエッチング装置を示す図である。

#### 【0016】

図1及び図2に示すように、被エッチング膜（被加工膜）が形成された基板5が、回転ステージ7上に回転自在に保持される。詳細には、回転ステージ7上にはピン6が複数設けられており、基板5の端部（側縁部）がこれらのピン6により挟み込まれることにより固定されている。ここで、基板5は、例えば、シリコン基板やガラス基板である。なお、基板5を静電チャックにより保持してもよい。

また、エッチング装置は、図示しないノズルを有し、該ノズルから被エッチング膜上に薬液4又は超純水が供給（塗布）される。

#### 【0017】

回転ステージ7の中心には回転軸8が設けられ、この回転軸8を中心に回転ステージ7が回転することにより基板5も所望の回転速度で回転する。回転ステージ7は、例えば、薬液塗布時に300～500rpm程度の回転速度で回転し、乾燥時に2000～3000rpm程度の回転速度で回転する。

#### 【0018】

また、被エッチング膜は、例えば、ALD（Atomic Layer Deposition）法を用いて成膜した後に、アニール処理（PDA：Post Deposition Annealing）が施されたHfO<sub>2</sub>膜やHfAlO膜のような高誘電率膜（High-k膜）である。

#### 【0019】

また、基板5の上方に、紫外光照射装置としてのランプハウス2が配置されている。本実施の形態におけるランプハウス2は、被エッチング膜の表面改質と分



子結合切断の両方を可能とする装置である。

ランプハウス 2 は、200 nm 以下の波長を有する紫外光を照射するための第 1 のランプ（第 1 の紫外光照射部）1 a と、200 nm よりも長い波長を有する紫外光を照射するための第 2 のランプ（第 2 の紫外光照射部）1 b とを内部に備えている。

#### 【0020】

第 1 のランプ 1 a は、雰囲気汚染により被エッチング膜上に形成された有機物の被膜（例えば、油分）を除去し、被エッチング膜表面を親水化させるために、紫外光を照射するものである。詳細は後述するが、第 1 のランプ 1 a から発せられた紫外光は酸素に対する吸収係数が高いため、この紫外光により被エッチング膜近傍の酸素が励起され、酸素ラジカル（活性酸素ともいう。）やオゾンガスが発生する。第 1 のランプ 1 a としては、例えば、Xe<sub>2</sub>（172 nm）エキシマランプ及び低圧水銀ランプを用いることができる。

#### 【0021】

第 2 のランプ 1 b は、被エッチング膜を形成する分子の結合を分解するために、該分子の結合エネルギーよりも高いエネルギーで紫外光を照射するものである。紫外光のエネルギーは、紫外光の照射時間により制御可能であり、照射時間は例えば 10 sec ~ 200 sec である。詳細は後述するが、第 2 のランプ 1 b は、被エッチング膜上に塗布された薬液 4 を介して、被エッチング膜に紫外光を照射する。第 2 のランプ 1 b としては、例えば、KrCl（波長 222 nm）エキシマランプを用いることができる。また、第 2 のランプ 1 b から発せられた紫外光は酸素に対する吸収係数が低いため、被エッチング膜への光エネルギーの伝達が効率良く行われる。

#### 【0022】

ランプハウス 2 の下面には、基板 5 と同じか、或いはそれ以上のサイズを有する開口が形成されている。この開口は、ランプ 1 a, 1 b から発せられた紫外光に対して高い透過率を有する石英ガラスで形成された窓（以下「石英ガラス窓」という。）3 で塞がれている。

石英ガラス窓 3 により密閉されたランプハウス 2 の内部は、窒素等の不活性ガ

スが充填されている。これにより、第1のランプ1 aから発せられ、酸素に対して高い吸収係数を有する紫外光が、ランプハウス2内で減衰することが防止される。

また、第2のランプ1 bから発せられた紫外光の強度は石英ガラス窓3において、例えば、 $5 \sim 20 \text{ mW/cm}^2$ 程度が好適である。

また、ランプハウス2の上面に、該ランプハウス2を上下方向に駆動する駆動部9が設けられている。

#### 【0023】

次に、上記エッチング装置の動作、すなわち被エッチング膜のウェットエッチングについて説明する。

#### 【0024】

まず、図1に示すように、被エッチング膜（例えば、 $\text{HfO}_2$ 膜）が形成された基板5を、ピン6により回転ステージ7上に固定する。次に、駆動部9によりランプハウス2を下降させ、第1のランプ1 aを点灯する。すなわち、酸素を含む雰囲気（例えば、大気）中に基板5が配置された状態で、第1のランプ1 aから200 nm以下の波長を有する紫外光を被エッチング膜に照射する。この紫外光の照射により、被エッチング膜近傍の酸素が励起され、酸素ラジカル及びオゾンガスが発生する。そして、該酸素ラジカル及びオゾンガスが被エッチング膜上に形成された有機物の被膜を分解し、二酸化炭素及び水蒸気として気化される。これにより、被エッチング膜の表面が親水性に改質（親水化）される。その後、第1のランプ1 aを消灯して、駆動部9によりランプハウス2を上昇させる。

#### 【0025】

次に、回転ステージ7により基板5を300～500 rpmの回転速度で回転させながら、ノズルから被エッチング膜上にリン酸系ベースのエッチャントを含む薬液4を供給する。これにより、親水化された被エッチング膜上に、薬液4が薄く且つ均一に塗布される。このとき、薬液4は、基板5から流れ去ることなく塗布される。

#### 【0026】

そして、図2に示すように、石英ガラス窓3がピン6に干渉しないようにラン

プハウス 2 を駆動部 9 により基板 5 近傍に下降させ、予め点灯させておいた第 2 のランプ 1 b から薬液 4 を介して被エッチング膜 ( $\text{HfO}_2$  膜) に紫外光を照射する。薬液 4 は薄く塗布されているため、図 3 に示すように、紫外光が基板 5 の被エッチング膜に照射される。この紫外光の光エネルギーが被エッチング膜の分子の結合 ( $\text{HfO}_2$  膜の  $\text{Hf}-\text{O}$  結合) を切断し、予め塗布しておいた薬液 4 に含まれるエッチャントによりエッチング反応が進行する。

#### 【0027】

所望のエッチング終了後、第 2 のランプ 1 b を消灯して、駆動部 9 によりランプハウス 2 を上昇させるとともに、別途水洗ノズルから超純水を基板 5 上に吐出させ、基板 5 上に残留する薬液 4 を洗い流す。

最後に、回転ステージ 7 により基板 5 を 2000～3000 rpm 程度で回転させることにより、基板 5 上の超純水を振り切り、乾燥を行う。

#### 【0028】

以上説明したように、本実施の形態では、200 nm 以下の波長の紫外光を第 1 のランプ 1 a から被エッチング膜に照射した後、被エッチング膜上に薬液 4 を塗布し、200 nm よりも長い波長の紫外光を第 2 のランプ 1 b から薬液 4 を介して被エッチング膜に照射しながらウェットエッチングを行った。

#### 【0029】

本実施の形態によれば、大気中での第 1 のランプ 1 a からの紫外光照射により、被エッチング膜表面に形成された有機物の被膜を除去して、被エッチング膜表面を親水化することができる。このため、親水化した被エッチング膜表面の上に、薬液 4 を薄く且つ均一に塗布することができる。よって、被エッチング膜表面において薬液 4 の良好な濡れ性が得られ、薬液 4 を基板 5 面内で均一に作用させることができるため、エッチングレートの面内均一性を向上させることができる。

#### 【0030】

さらに、第 2 のランプ 1 b から発せられた紫外光は、大気中および薬液 4 中でエネルギーが減衰することなく、被エッチング膜に照射される。このため、被エッチング膜の分子結合が最も切断された状態でウェットエッチングすることがで

き、エッチングレートを大幅に増大させることができる。

#### 【0031】

従って、高いエッチングレートが得られ、且つ、エッチングレートの面内均一性に優れたエッチング装置およびエッチング方法を提供することができる。

#### 【0032】

また、分子結合を分解する目的からすれば、第2のランプ1bから200nm以下の比較的短波長の紫外光を照射する方が、高いエネルギーが得られるため有利であるように思われる。

しかし、上述したように、200nm以下の波長の紫外光は酸素に対する吸収係数が高いため、紫外光の減衰を防止するためには、窒素等の不活性ガスで雰囲気気を置換して酸素濃度を100vol ppm以下に維持する必要がある。これを実現するには、置換ガスである窒素を浪費するほか、基板が保持される雰囲気気を大気から遮断するために種々の設備を設ける必要がある（図5参照）。

これに対して、本実施の形態では、分子結合を分解するために、酸素に対する吸収係数が極めて低い200nm以上の波長を有する紫外光を照射することとした。このため、雰囲気気の置換をすることなく大気中で第2のランプ1bによる紫外光照射が可能となる。よって、置換ガスの浪費を防止することができ、雰囲気遮断のための設備が不要となり装置を簡略化することができる。従って、エッチング装置の製造コストおよび運用コストを低減することができる。また、雰囲気置換に要する時間が不要となるため、エッチング時間を短縮することができ、スループットを向上させることができる。

#### 【0033】

また、本実施の形態により、被エッチング膜の表面改質と分子結合切断の両方を可能とするランプハウス2構造が得られる。

#### 【0034】

なお、本実施の形態では、被エッチング膜が高誘電率膜である場合について説明したが、これに限らず、ウェットエッチングレートが低い膜に対して本発明を適用することができ、特に緻密な薄膜に対して好適である。

また、波長の条件を満たせば、エキシマランプの代わりにエキシマレーザを用

いてもよい。

### 【0035】

#### 【発明の効果】

本発明によれば、高いエッチングレートが得られ、且つ、エッチングレートの面内均一性に優れたエッチング装置およびエッチング方法を提供することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施の形態によるエッチング装置を説明するための概略断面図である（薬液塗布前）。

【図2】 本発明の実施の形態によるエッチング装置を説明するための概略断面図である（薬液塗布後）。

【図3】 本実施の形態において、第2のランプから発せられた紫外光が基板上の被エッチング膜に達した状態を示す図である。

【図4】 ランプから発せられた紫外光が薬液中で減衰する状態を示す図である。

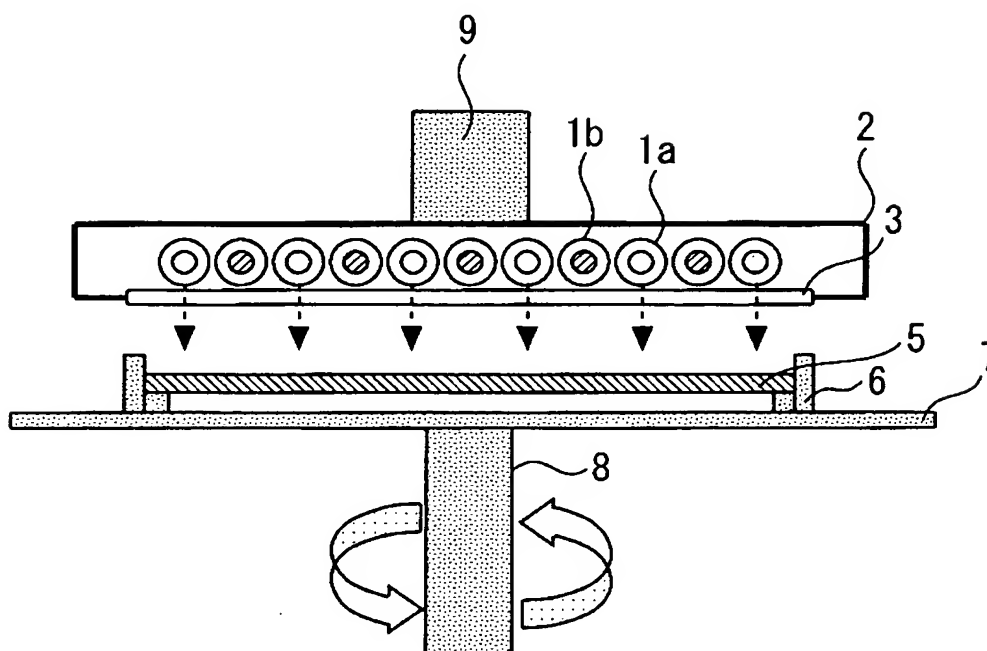
【図5】 雰囲気置換を行うエッチング装置を説明するための概略断面図である。

#### 【符号の説明】

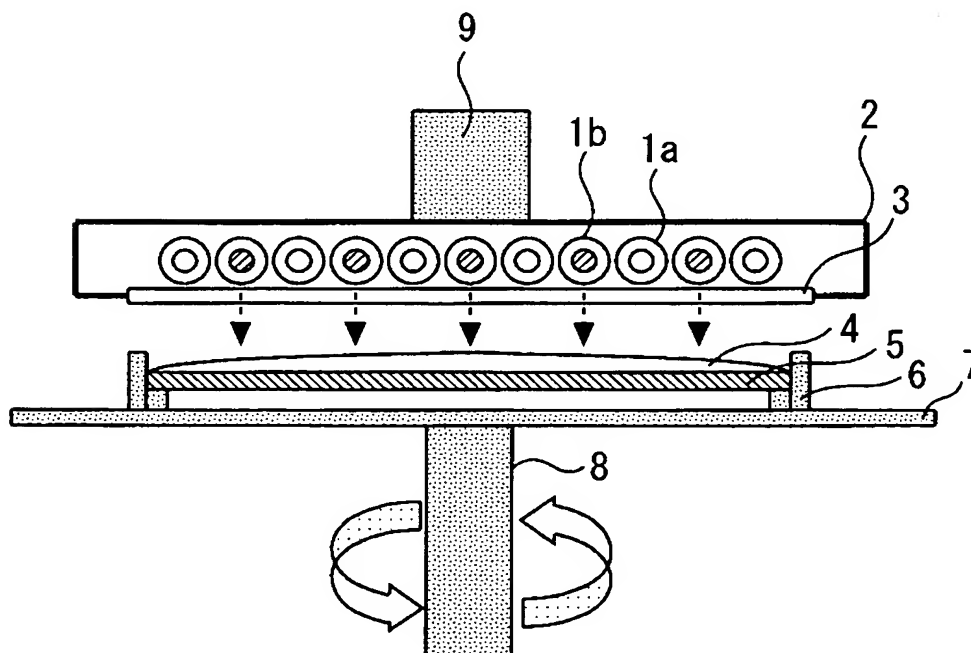
- 1 a 第1の紫外光照射部（第1のランプ）
- 1 b 第2の紫外光照射部（第2のランプ）
- 2 ランプハウス
- 3 石英ガラス窓
- 4 薬液
- 5 基板
- 6 ピン
- 7 回転ステージ
- 8 回転軸
- 9 駆動部

【書類名】 図面

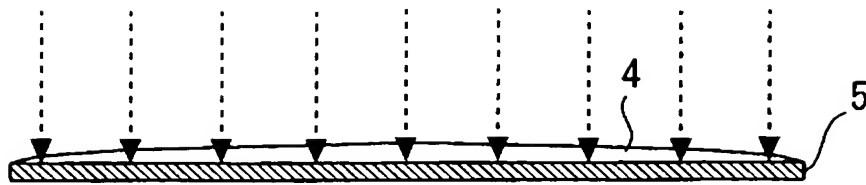
【図 1】



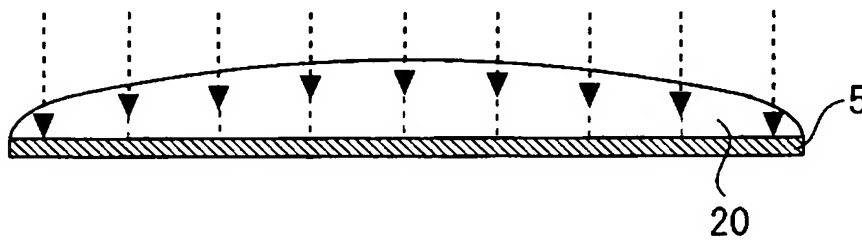
【図 2】



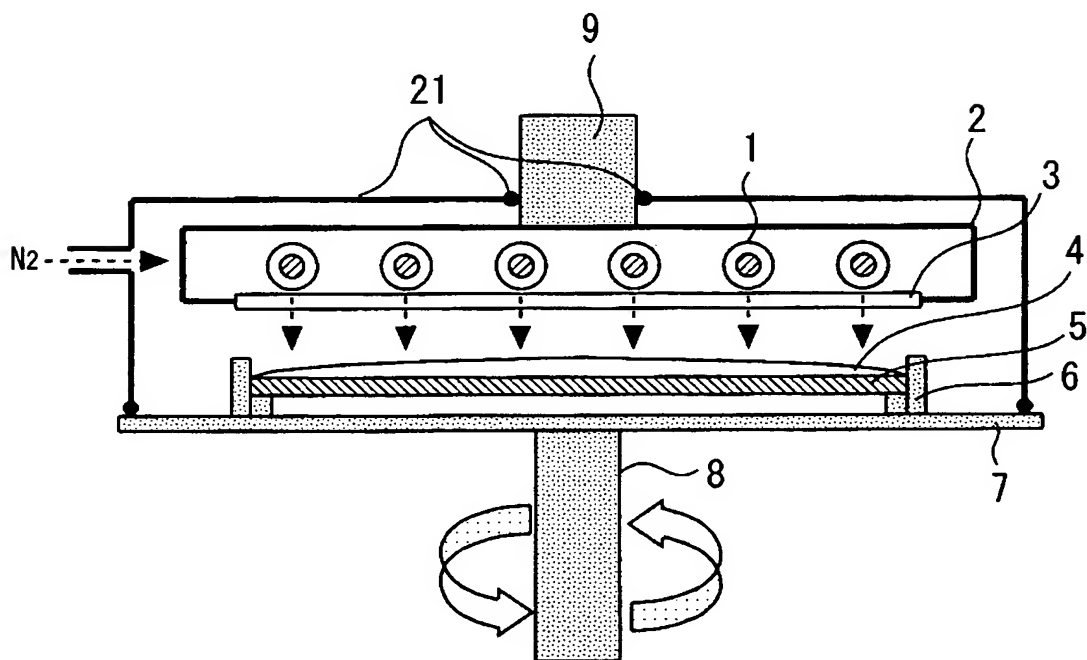
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高いエッチングレートが得られ、且つ、エッチングレートの面内均一性に優れたエッチング装置およびエッチング方法を提供する。

【解決手段】 被エッチング膜が形成された基板5を回転ステージ7上に固定する。ランプハウス2の第1のランプ1aから200nm以下の波長を有する紫外光を照射することにより、被エッチング膜表面に形成された有機物の被膜を除去して、被エッチング膜表面を親水化する。親水化された被エッチング膜の上に、薬液を回転塗布する。ランプハウス2の第2のランプ1bから薬液を介して被エッチング膜に、200nmよりも長い波長の紫外光を照射しながらウェットエッチングする。

【選択図】 図1



特願 2003-081776

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[597114926]

1. 変更年月日            1997年    8月12日  
    [変更理由]            新規登録  
        住    所            神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地  
        氏    名            株式会社半導体先端テクノロジーズ
  
2. 変更年月日            2002年    4月10日  
    [変更理由]            住所変更  
        住    所            茨城県つくば市小野川16番地1  
        氏    名            株式会社半導体先端テクノロジーズ

特願 2 0 0 3 - 0 8 1 7 7 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 1 0 2 2 1 2 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区大手町 2 丁目 6 番 1 号 朝日東海ビル 1 9 階

氏 名

ウシオ電機株式会社